







High strength magnesium alloys and process for manufacturing by rapid solidification

Patent number: EP0419375
Publication date: 1991-03-27
Inventor: REGAZZONI GILLES (FR); NUSSBAUM GILLES (FR); GJESTLAND HAAVARD T (NO)
Applicant: PECHINEY ELECTROMETALLURGIE (FR); NORSK HYDRO AS (NO)
Classification:
- **International:** C22C23/02
- **European:** C22C23/02
Application number: EP19900420383 19900821
Priority number(s): FR19890011357 19890824

Also published as:

 US5078962 (A1)
 JP3090530 (A)
 EP0419375 (B1)

Cited documents:

 EP0219628
 GB596102
 SU395474

Report a data error here

Abstract of EP0419375

Magnesium alloys of high mechanical strength and a process for the production of these alloys by rapid solidification and consolidation by spinning generally exceeding 400 MPa or even 500 MPa, an elongation at break which is generally at least 5%, a chemical weight composition included within the following limits: Aluminium 2-11% Zinc 0-12% Manganese 0-1% Calcium 0.5-7% Rare earths 0.1-4% with main impurities and the remainder being magnesium, their structure consisting of grains of average size smaller than 3 μ m and of intermetallic compounds of size smaller than 2 μ m, precipitated at the grain boundaries.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication: **0 419 375 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 90420383.3

(51) Int. Cl.⁵: **C22C 23/02**

(22) Date de dépôt: 21.08.90

(30) Priorité: 24.08.89 FR 8911357

N-0257 Oslo 2(NO)

(43) Date de publication de la demande:
27.03.91 Bulletin 91/13

(72) Inventeur: Regazzoni, Gilles
1, rue Saint-François
F-38000 Grenoble(FR)

(34) Etats contractants désignés:
DE GB IT

Inventeur: Nussbaum, Gilles
27, Chemin des Alpins
F-38000 Grenoble(FR)

(71) Demandeur: PECHINEY
ELECTROMETALLURGIE
Tour Manhattan La Défense 2 5/6 place de
l'Iris
F-92400 Courbevoie(FR)

Inventeur: Gjestland, Haavard T.
Elgfaret 32
N-3900 Porsgrunn(NO)

Demandeur: NORSK HYDRO A.S.
Bygdoy Allé 2

(74) Mandataire: Vanlaer, Marcel
PECHINEY 28, rue de Bonnel
F-69433 Lyon Cédex 3(FR)

(54) Alliages de magnésium à haute résistance mécanique et procédé d'obtention par solidification rapide.

(57) L'invention concerne des alliages de magnésium à haute résistance mécanique et un procédé de production de ces alliages par solidification rapide et consolidation par filage dépassant généralement 400 MPa, voire 500 MPa, un allongement à la rupture généralement d'au moins 5%, une composition chimique pondérale comprise dans les limites suivantes:

Aluminium	2-11%
Zinc	0-12%
Manganèse	0-1%
Calcium	0,5-7%
Terres-Rares	0,1-4%

avec des impuretés principales et le reste étant du magnésium, leur structure étant constituée de grains de dimension moyenne inférieure à 3 μm et de composés intermétalliques de taille inférieure à 2 μm précipités aux joints de grains.

EP 0 419 375 A1

ALLIAGES DE MAGNESIUM A HAUTE RESISTANCE MECANIQUE ET PROCEDE D'OBTENTION PAR SOLIDIFICATION RAPIDE

La présente invention est rattachée aux revendications 1 et 2 de la demande principale française 88-02885 et concerne des alliages de magnésium à haute résistance mécanique et leur procédé de fabrication.

Ces alliages ont une charge à la rupture au moins égale à 290 MPa, mais plus particulièrement d'au moins 400 MPa et un allongement à la rupture généralement d'au moins 5% et ont, en combinaison, les caractéristiques suivantes:

- une composition pondérale située dans les limites suivantes:

Aluminium	2-11 %, de préférence 3 à 9%
Zinc	0-12 %, de préférence 0 à 3%
Manganèse	0-1 %, de préférence 0,1 à 0,2%
Calcium	0,5-7%, de préférence 1 à 7%
Terres Rares (TR)	0,1-4%, de préférence 0,5 à 2,5%

avec les teneurs suivantes en impuretés principales:

Silicium	<,6 % 0
Cuivre	<,2 % 0
Fer	<,1 % 0
Nickel	<,01 % 0

le reste étant du magnésium.

- une dimension moyenne de grains inférieurs à 3 μm

- ils sont constitués d'une matrice homogène renforcée par des particules de composés intermétalliques précipitées aux joints de grains $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ éventuellement Al_2Ca , selon la concentration en Ca, $\text{Mg}_{32}(\text{Al},\text{Zn})_{49}$, si Zn est présent dans l'alliage, Mg-TR et/ou Al-TR, selon la teneur et/ou la nature de la terre-rare, ces particules étant d'une taille moyenne inférieure à 2 μm et de préférence inférieure à 0,5 μm cette structure demeurant inchangée après maintien de 24h à 300 °C. Quand Mn est présent, c'est un élément au moins quaternaire et sa teneur pondérale minimum est de préférence de 0,1 %.

De tels alliages ont également une tenue à la corrosion améliorée; en effet contrairement aux alliages décrits dans la demande principale française 88-02885 et son premier certificat d'addition 89-01913, qui présentent des corrosions localisées (par exemple piqûres, corrosion selon les stries d'usinage...) pouvant provoquer à la longue des zones de faiblesse, ils présentent une corrosion au moins aussi faible mais aussi plus homogène. Les alliages selon l'invention contiennent donc, dans les proportions requises, à la fois du calcium et des terres rares, notamment Y (compris ici comme une TR), Nd, Ce, La, Pr ou misch métal (MM). Ces additions permettent d'améliorer les caractéristiques mécaniques des alliages à base de magnésium obtenus après trempe rapide et consolidation par filage, y compris pour des températures de filage pouvant, tout en conservant un niveau de caractéristiques intéressant, atteindre voire dépasser 350 °C. Une telle propriété permet en particulier d'augmenter les rapports et les vitesses de filage, l'alliage supportant l'échauffement en résultant sans perdre ses caractéristiques, et ainsi permet d'améliorer les productivités.

Dans l'alliage final, le calcium peut se trouver sous la forme de dispersoïdes d' Al_2Ca précipités aux joints de grains et/ou en solution solide. Les particules du composé intermétallique Al_2Ca apparaissent quand la concentration en Ca est suffisante; elles sont d'une taille inférieure à 1 μm et de préférence inférieure à 0,5 μm . La présence de Mn n'est pas nécessaire. Il en est de même pour les TR, les dispersoïdes apparaissant à partir de certaines concentrations propres à chacune des TR.

D'autres particules intermétalliques, par exemple à base d'Al et Mn, de très petite taille (de l'ordre de 40 à 50 nanomètres) peuvent également être dispersées dans les grains de magnésium.

Les alliages sont, selon l'invention obtenus par les procédés et les différents modes de mise en oeuvre décrits dans la demande principale qui font partie intégrante de la description. On note, en résumé, que l'alliage à l'état liquide, est soumis à une solidification rapide, à une vitesse au moins égale à 10^4 K sec^{-1} , généralement inférieure à 10^6 K sec^{-1} , de façon à obtenir un produit solidifié, dont au moins une des dimensions est inférieure à $150 \mu\text{m}$, ledit produit étant ensuite consolidé directement par précompactage et compactage ou par compactage direct, le compactage ayant lieu à une température comprise entre 200 et 350°C . Il est préférable que le produit solidifié ne subisse aucune autre opération de conditionnement telle que le broyage avant d'être consolidé par précompactage et/ou compactage, cette opération pouvant être de nature à altérer les caractéristiques mécaniques de l'alliage consolidé obtenu.

Le refroidissement rapide pour solidification peut être obtenu:

- soit par coulée sous forme de ruban sur un appareil dit "d'hypertrempe sur rouleau", constitué habituellement d'un tambour refroidi énergiquement sur lequel on coule le métal.
- soit par fusion d'une électrode ou par jet de métal liquide; le métal liquide est alors mécaniquement divisé ou atomisé et projeté sur une surface énergiquement refroidie et maintenue dégagée,
- soit par atomisation de l'alliage liquide dans un jet de gaz inerte.

Les deux premiers modes d'application permettent d'obtenir un solide sous forme de rubans, écailles ou plaquettes, tandis que le dernier donne de la poudre. Ces procédés sont décrits en détail dans la demande principale et ne font pas partie de l'invention en tant que tels.

Le produit solidifié rapidement peut être dégazé sous vide à une température inférieure ou égale à 350°C avant consolidation.

La consolidation, également décrite dans la demande principale, est effectuée, selon l'invention, directement sur les produits solidifiés, en particulier directement sur les écailles ou plaquettes. Pour préserver la structure fine et originale obtenue par solidification rapide, il faut absolument éviter les longues expositions à des températures élevées. On a choisi d'opérer un filage à tiède qui permet de minimiser la durée de passage à température élevée.

La température de filage est comprise entre 200 et 350°C ; le rapport de filage est généralement compris entre 10 et 40, de préférence entre 10 et 20, et simultanément la vitesse d'avance du pilon est de préférence située entre 0,5 et 3 mm/sec, mais elle peut être supérieure.

Comme cela est décrit dans la demande principale le produit solide avant consolidation peut être introduit directement dans le conteneur de la presse, ou après un précompactage à une température d'au plus 350°C avec introduction dans une gaine de Mg ou ses alliages, ou d'Al ou ses alliages, elle-même introduite dans ledit conteneur.

En variante, on peut mettre en oeuvre d'autres procédés de compactage ne produisant pas une élévation de température du produit au-delà de 350°C : parmi ces procédés optionnels, on peut citer le filage hydrostatique, le forgeage, le laminage et le formage superplastique.

Ainsi le procédé selon l'invention permet d'obtenir de façon inattendue un alliage de magnésium consolidé qui a, comme déjà décrit, une structure fine (grains inférieurs à $3 \mu\text{m}$) renforcée par des composés intermétalliques, et des caractéristiques mécaniques élevées restant inchangées, de même que la structure dudit alliage, après maintien prolongé à une température atteignant, voire dépassant, 350°C .

La résistance à la corrosion est par ailleurs améliorée en uniformité et en perte de poids (qui est diminuée).

EXEMPLE

Plusieurs alliages ont été réalisés dans des conditions de solidification rapide, identiques à celles utilisées dans les exemples de la demande principale: coulée sur roue, vitesse périphérique de la roue 10 à 40 m/s, vitesse de refroidissement comprise entre 10^5 et 10^6 K s^{-1} . Les rubans obtenus ont été ensuite directement introduits dans le conteneur d'une presse à filer pour obtenir un alliage consolidé sur lequel ont été faits les essais de caractérisation: examen microscopique, mesure des caractéristiques mécaniques, tenue à la corrosion (mesurée par trempage dans une solution à 5% de Na Cl pendant 3 jours).

Dans le tableau 1, on donne les conditions opératoires du filage, et les caractéristiques des alliages obtenus:

Hv = dureté Vickers exprimée en kg/mm^2

TYS = limite élastique mesurée à 0,2% d'allongement, exprimé en MPa

UTS = charge de rupture exprimé en MPa

e = allongement à la rupture exprimé en %

corrosion = perte de poids exprimée en mg/cm²/jour (m.c.d.) aspect de la corrosion

N° et essai	Selon l'invention			Selon l'art antérieur					
	20	21	22	4	23	7	9	11	12
Composition alliage % poids (1)				AZ91	AZ91				AZ91 + Ca 2%
Al	5	7	5	9	9	9	5	5	9
Zn	0	1,5	0	1	1	0	0	0	0,6
Mn	0	0	0	0,2	0	0	0	0,5	0,2
Ca	6,5	4,5	6,5	0	0	1	3,7	3,5	2
TR	2(Nd)	1(Nd)	2(MM) (2)	0	0	0	0	0	0
T° filage °C	300	300	300	200	300	200	250	300	250
Rapport filage	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Vitesse pilon mm/sec	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Hv kg/mm ²	132	134	138	129	105	139	124	100	125
TYS (0,2) MPa	564	535	565	457	330	500	538	483	427
UTS MPa	593	574	598	517	380	555	567	492	452
e %	2	4,7	1,6	11,1	20	6,9	5,2	8,0	5,4
Corrosion: mg/cm ² /jour	0,56	0,25	0,2	0,4	0,4	0,35	0,5	0,65	0,075
Type de corrosion	Uniforme	uniforme	uniforme	filiform	filiform	piqures profondes	uniform	uniform	uniforme

1) le solde étant du Mg

2) MM: Misch Metal

Dans ce tableau figurent les essais 20-21-22 qui illustrent la présente invention, tandis que les essais 4-23-7-9-11-12 illustrent l'art antérieur et sont tirés en partie de la demande antérieure de certificat d'addition FR 89-01913.

Les essais 4 et 23 concernent des alliages traités par solidification rapide et consolidation de composition identique à celle de l'AZ91 ; les essais 7-9-11-12 concernent des alliages contenant du Ca obtenus également par solidification rapide et consolidation. On remarque que tous ces alliages présentent des résultats de corrosion et/ou des caractéristiques mécaniques inférieurs à ceux des alliages selon l'invention. Les échantillons 23, 4 et 7 subissent une corrosion hétérogène avec des pertes de poids relativement élevées; les échantillons 4 et 7 présentent en outre des caractéristiques mécaniques très inférieures à celles des alliages selon l'invention. L'échantillon 11 présente une corrosion uniforme mais une perte de poids élevée, comparable à celle de l'alliage 20, et des caractéristiques mécaniques très inférieures à celles de ce dernier et également à celles des alliages 21 ou 22. Enfin, l'échantillon 12 possède une excellente résistance à la corrosion, par contre ses caractéristiques mécaniques sont largement inférieures à celles des alliages selon l'invention.

On voit, selon l'invention, que l'addition de terres rares permet un niveau plus élevé de caractéristiques mécaniques, améliore l'uniformité de la corrosion (essai 20-21-22) et diminue la perte de poids (essais 21-22). Il est à noter que les caractéristiques mécaniques sont obtenues après filage de consolidation à 300 °C, et que l'écart avec l'art antérieur augmenterait si dans les essais dudit art antérieur le filage avait été fait à une température aussi élevée.

Ainsi l'invention permet d'obtenir des alliages ayant une résistance à la corrosion améliorée (corrosion uniforme, perte de poids généralement diminuée) tout en ayant des caractéristiques mécaniques augmentées pour une température de filage élevée. Ce dernier avantage est important puisque de telles températures permettent de filer des profilés de grandes dimensions et/ou d'augmenter les vitesses de filage tout en conservant de bonnes caractéristiques mécaniques.

Il est à noter également que cette température élevée de filage permet d'améliorer la tenue à la fatigue des alliages de l'invention.

10 Revendications

1. Alliage à base de magnésium, ayant une charge de rupture au moins égale à 290 MPa, un allongement à la rupture généralement d'au moins 5%, caractérisé par la combinaison des éléments suivants: il a une composition pondérale située dans les limites suivantes:

- Aluminium	2-11 %
- Zinc	0-12 %
- Manganèse	0-1 %
- Calcium	0,5-7 %
- Terres Rares (TR)	0,1-4 %

avec les teneurs suivantes en impuretés principales:

- Silicium	< 0,6 % 0
- Cuivre	< 0,2 % 0
- Fer	< 0,1 % 0
- Nickel	< 0,01 % 0

le reste étant du magnésium,

il a une dimension moyenne de grains inférieure à 3 μm et il est constitué par une matrice homogène renforcée par des particules de composés intermétalliques $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, éventuellement Al_2Ca selon la concentration en Ca, $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$, si Zn est présent dans l'alliage, Mg-TR et/ou Al-TR, selon la teneur et/ou la nature de la terre-rare, ces particules étant d'une taille moyenne inférieure à 1 μm , et de préférence inférieure à 0,5 μm , précipitées aux joints de grains, cette structure demeurant inchangée après maintien de 24 h à 300 °C.

2. Alliage selon la revendication 1 caractérisé en ce que sa composition pondérale est située dans les limites suivantes:

- Aluminium	3-9 %
- Zinc	0-3 %
- Manganèse	0,1-0,2%
- Calcium	1 à 7 %
- TR	0,5 à 2,5%

avec les teneurs suivantes en impuretés principales :

- Silicium	0,1-0,6 %
- Cuivre	< 0,2 %
- Fer	< 0,1 %
- Nickel	< 0,01 %

5

le reste étant du magnésium.

3. Alliage selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que les terres-rares sont
10 constituées par Y, Nd, Ce, La, Pr ou le Misch Metal.

4. Procédé de production d'un alliage, selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit alliage, à l'état liquide, est soumis à un refroidissement rapide à une vitesse au moins égale à 10^4 K sec⁻¹, de façon à obtenir un produit solidifié dont au moins une des dimensions est inférieure à 150 μ m, puis directement compacté à une température comprise entre 200 et 350 °C.

15 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le refroidissement rapide est obtenu par coulée, sur une surface mobile fortement refroidie, sous forme d'un ruban continu d'une épaisseur inférieure à 150 μ m.

6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le refroidissement rapide est obtenu par pulvérisation de l'alliage liquide sur une surface fortement refroidie maintenue dégagée.

20 7. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le refroidissement rapide est obtenu par atomisation de l'alliage liquide au moyen d'un jet de gaz inerte.

8. Procédé selon l'une des revendications 4, 5, 6, 7, caractérisé en ce que le produit solidifié rapidement est compacté par un moyen choisi parmi le filage à la presse, le filage hydrostatique, le laminage, le forgeage et la déformation superplastique.

25 9. Procédé selon revendication 8 caractérisé en ce que le produit solidifié rapidement est compacté par filage à la presse à une température comprise entre 200 et 350 °C, avec un rapport de filage compris entre 10 et 40 et de préférence compris entre 10 et 20, et avec une vitesse d'avance du pilon de la presse comprise entre 0,5 et 3 mm par seconde.

30 10. Procédé selon revendication 9, caractérisé en ce que le produit refroidi rapidement est introduit directement dans le conteneur de la presse à filer.

11. Procédé selon revendication 9, caractérisé en ce que le produit refroidi rapidement est préalablement introduit dans une gaine métallique constituée d'aluminium, de magnésium ou d'un alliage à base de l'un ou l'autre de ces deux métaux.

35 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que le produit solidifié rapidement est d'abord pré-compacté sous forme d'une billette à une température au plus égale à 350 °C.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que le produit refroidi rapidement est dégazé sous vide à une température inférieure ou égale à 350 °C avant consolidation

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 90 42 0383

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 219 628 (ALLIED CORP.) * Revendications 1-11 *	1-13	C 22 C 23:02
A	GB-A-5 961 02 (BRADBURY) * Revendications 1,4 *	1	
A	SU-A-3 954 74 (STROGANOV et al.) * En entier *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 22 C
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 03 décembre 90	Examineur LIPPENS M.H.
<div>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</div> <div><div>X: particulièrement pertinent à lui seul Y: particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention</div><div>E: document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D: cité dans la demande L: cité pour d'autres raisons &: membre de la même famille, document correspondant</div></div>			

BEST AVAILABLE COPY